

①③
DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- ②② Date de dépôt..... 3 mars 1971, à 16 h 13 mn.
④① Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 10-12-1971.
- ⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. F 15 b 21/00//E 21 b 43/00.
- ⑦① Déposant : Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY. Constituée selon les lois de l'État de Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- Titulaire : *Idem* ⑦①
- ⑦④ Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).
- ⑤④ Procédé de réduction du frottement dans des liquides organiques en mouvement dans une enceinte délimitée par des parois.
- ⑦② Invention de : David Lee Crawford, Robert Brooks Earl et Roger Floyd Monroe.
- ③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 4 mars 1970, n. 16.591 aux noms de David Lee Crawford, Robert Brooks Earl et Roger Floyd Monroe.*

71 07338

2381593

Il est bien connu qu'au cours du mouvement des fluides, il se crée un frottement et qu'une énergie doit donc être dépensée pour vaincre ce frottement. Etant donné que les fluides utilisés dans les installations industrielles et dans le traitement de puits sont déplacés de la façon la plus commode par pompage ou sous une pression pneumatique, cette perte est à la fois apparente et mesurable d'après la chute de pression se manifestant lorsque les fluides se déplacent sur une distance donnée. La chute de pression est approximativement proportionnelle à la racine carrée de la vitesse du fluide. Ainsi, dans une opération au cours de laquelle une vitesse élevée est requise, comme par exemple dans la fracturation de puits de pétrole et de gaz, il se manifeste des chutes de pression extrêmement élevées, ce qui détermine la perte d'une grande quantité d'énergie pendant le mouvement du fluide. Lors de la fracturation de formations terrestres dans lesquelles est percé un puits, il est essentiel d'injecter une quantité du fluide de fracturation suffisante pour que la pression accumulée dans le puits soit celle qui est requise pour la production de fissures ou de fractures dans la formation terrestre. Des pressions de plusieurs centaines de kilos, parfois égales à 705 kg/cm^2 , mesurées à la surface, sont souvent requises pour effectuer la fracturation nécessaire. Etant donné qu'il se produit un certain suintement du fluide en cours de pompage dans le puits, il est nécessaire d'injecter le fluide dans le puits à des vitesses suffisamment élevées pour obtenir l'accumulation de pression nécessaire pour la fracturation de la formation.

La vitesse plus élevée qui est requise demande une puissance (énergie fournie) plus élevée, ce qui augmente les frais. Très souvent, dans la fracturation de puits, des trous de sonde de section transversale plus grande sont nécessaires pour permettre d'atteindre un volume suffisant et, de ce fait, une pression suffisante pour fracturer la formation. L'utilisation de réducteurs de filtrat dans le fluide de fracturation (pour empêcher l'admission du fluide dans les sections plus accessibles et plus poreuses et pour détourner le fluide vers des couches moins poreuses) est d'un grand secours pour réduire l'infiltration dans la formation, infiltration qui empêche l'accumulation de pression nécessaire

pour la fracturation. Toutefois, dans beaucoup de cas, le frottement dans les canalisations reste trop élevé pour permettre une opération satisfaisante.

De ce fait, un procédé plus efficace, grâce
5 auquel la perte par frottement due au mouvement du fluide le long des canalisations, des conduits, des tubes, etc. , serait réduite, est hautement désirable.

Plusieurs additifs, autres que des réducteurs de filtrat, sont généralement ajoutés aux fluides de fracturation
10 pour modifier les propriétés physiques de ces fluides ou pour remplir une autre fonction avantageuse quelconque. Généralement, on ajoute un agent de soutènement, tel que du sable ou un autre matériau en particules dures, qui sert d'agent de soutènement dans la formation lorsque l'opération de fracturation
15 est terminée. On ajoute souvent un agent pour augmenter la viscosité, de manière que l'agent de soutènement puisse être maintenu à l'état dispersé au sein du fluide pendant l'injection et la mise en place.

En plus des ingrédients précités des fluides
20 utilisés pour le traitement des puits, on peut également incorporer des inhibiteurs de corrosion, des inhibiteurs de mousse, des solvants paraffiniques, des compositions destinées à attaquer la roche de la formation par voie chimique et des agents mouillants. La composition d'un fluide de fracturation
25 est généralement ajustée selon les besoins, en fonction de la nature de la formation géologique à fracturer. Par exemple, lors de la fracturation de certains types de formations, il peut être désirable d'utiliser une concentration élevée de l'agent de soutènement, tandis que dans une autre formation,
30 la quantité d'agent qui peut être désirée est très faible ou même nulle. Ainsi, il est désirable , quand on ajoute ces agents à un fluide de fracturation, de disposer d'un agent qui favorise l'obtention d'un certain facteur dans le fluide de fracturation sans avoir d'effet nuisible appréciable sur
35 d'autres caractéristiques désirables du fluide. Le contrôle du fluide est simplifié si l'on peut ajouter un ingrédient qui détermine une réduction de la chute de pression (due à un frottement au sein du fluide en mouvement) sans réduire sensiblement les autres propriétés du fluide.

40 Il est universellement reconnu (comme indiqué

71 07333

2081693

ci-dessus) que la chute de pression d'un liquide en cours de déplacement dans une canalisation , lors d'un usage classique, est d'une importance telle qu'il faut prévoir davantage d'énergie pour maintenir une cadence de déplacement satisfaisante.

- 5 Avant une innovation extrêmement intéressante décrite dans le brevet amériacin n° 3.254.719 (selon lequel la perte de vitesse due à un frottement est diminuée par l'introduction d'un additif dans le fluide en cours de déplacement), la
- 10 nécessité de maintenir l'énergie requise a été satisfaite dans la pratique en appliquant une pression plus élevée sur le liquide en mouvement, ou bien au stade initial ou bien à un endroit quelconque du trajet du liquide en déplacement , par exemple dans une canalisation pour hydrocarbures. Un résultat
- 15 invariable de l'application de ce procédé dans les opérations de traitement de puits a été d'augmenter les frais de pompe rendus nécessaires pour combattre la chute de pression due au frottement .

- Un conditionnement du fluide à base d'huile en cours de déplacement, soit pour obtenir un transfert amélioré
- 20 soit pour traiter le puits, apparaît donc d'une importance notable au point de vue économique. Les additifs utilisés pour atteindre cet objectif doivent non seulement diminuer la chute de pression , mais encore ne pas être sensibles au cisaillement et se dissoudre facilement dans le fluide en cours
- 25 de déplacement, dans une installation couramment utilisée dans les opérations de traitement des puits. Parmi les matériaux qui ont déjà été utilisés pour réduire la perte de pression des fluides en mouvement , on peut citer certaines résines, comme par exemple le polyisobutylène et le polyacrylamide. Ces
- 30 résines sont incapables de répondre à toutes les exigences concernant un additif utilisé à cet effet parce qu'elles tendent à se dégrader dans des conditions normales d'utilisation.

- Etant donné que les véhicules liquides utilisés dans les opérations de fracturation sont souvent des fractions
- 35 de pétrole à densité moyenne, par exemple du kérosène, un gas-oil ou de l'huile Diesel, il est donc particulièrement nécessaire de disposer d'un agent réduisant le frottement pour de telles fractions de pétrole à densité moyenne.

- La présente invention a pour objet un procédé
- 40 permettant de diminuer le frottement au sein d'un liquide

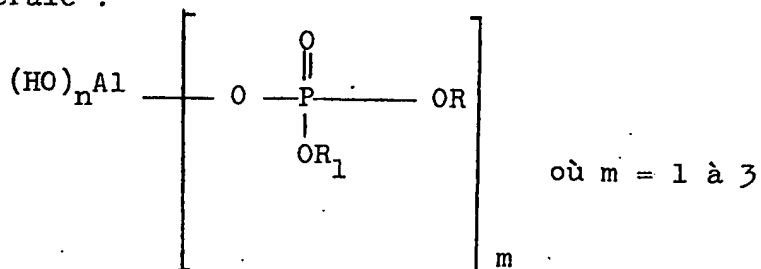
71 07333

2081693

à base d'huile ou d'un liquide organique circulant dans une enceinte, ce frottement étant celui qui est créé parmi les molécules du liquide aussi bien que celui qui est créé entre la masse de liquide et les parois de l'enceinte qui le retient,

5 comme par exemple les canalisations de transfert, les conduites ou les tubes, l'invention permettant ainsi de réduire les pertes de pression et de diminuer les frais de pompage ; le procédé selon l'invention consiste à mélanger au liquide, à titre d'additif réducteur de frottement, pris en une quantité
10 d'au moins environ 60 g/1000 litres du liquide et de préférence d'au moins environ 120 g/1000 litres de liquide à environ 12000 g/1000 litres de liquide, un sel d'aluminium d'un ester orthophosphorique substitué par un groupe dialiphatique, et à en retenir au moins 120 g/1000 litres de liquide à base
15 d'huile pendant la période de transfert ou de déplacement. Le groupe de substitution aliphatique peut être un groupe alkyle, alkényle et/ou alkynyle. Des combinaisons de ces groupes dans la même molécule et des mélanges de tels groupes conviennent parfaitement bien.

20 L'additif constitué par un orthophosphate dialiphatique d'aluminium et destiné aux liquides organiques ou à base d'huile comprend les produits dans lesquels les groupes alkyle sont des groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, amyle, hexyle, octyle (caprylyle), nonyle, décyle, undécyle, dodécyle
25 (lauryle), tridécyle, tétradécyle (myristyle), pentadécyle, hexadécyle, heptadécyle, octadécyle (stéaryle), nonadécyle, eicosyle, et des combinaisons de groupes alkyle dans la même molécule ainsi que des mélanges de divers groupes dialkyles. Ces groupes comprennent également les groupes aliphatiques non
30 saturés correspondants, à savoir les groupes alkényle et alkynyle. Ces additifs peuvent être représentés par la formule générale :



où $n = 2$ à 0 , $m = 1$ à 3 et $n + m = 3$, et où R et R_1 représentent indépendamment des groupes alkyle en C_1 à C_{20} ou des groupes alkényle et alkynyle en C_2 à C_{20} . On comprendra que le sel d'aluminium d'une combinaison quelconque de ces esters peut
5 être utilisé comme additif dans le liquide à base d'huile en cours de transfert. Il est également évident que n'importe quelle valeur arithmétique supérieure à 0 mais ne dépassant pas 3 constitue une valeur moyenne et qu'elle peut être comprise
10 le groupe orthophosphate. Les additifs spécifiques, donnés à titre illustratif seulement, du type devant être utilisé dans la mise en oeuvre de la présente invention, comprennent les sels d'aluminium d'esters de l'acide méthyltétradécylortho-
15 phosphorique, les sels d'aluminium d'esters de l'acide éthyltétradécylorthophosphorique, les sels d'aluminium d'esters de l'acide méthyldodécylorthophosphorique, les sels d'aluminium d'esters d'acide alkényloctylorthophosphorique ou les sels d'aluminium d'esters de l'acide propynyldécynylorthophosphorique. Pour plus de commodité, l'orthophosphate d'aluminium
20 substitué par un groupe dialiphatique sera souvent appelé simplement un ester ou un sel dialkyls, étant bien entendu que les radicaux hydrocarbonés non saturés sont compris dans cette appellation.

Le sel d'aluminium, comme décrit ci-dessus, peut
25 être mélangé avec le liquide à base d'huile transféré le long d'un conduit ou utilisé dans le traitement d'une formation par injection dans un puits traversant cette formation, de toute manière appropriée permettant d'obtenir un mélange adéquat d'une façon relativement rapide au cours du déplacement
30 du liquide. Par exemple, l'additif, ou bien concentré ou bien, plus habituellement, dilué par du kérosène ou un autre diluant, peut être injecté à une cadence contrôlée ou calibrée dans un conduit de transfert ou dans une pompe qu'on utilise dans l'opération, ou bien à ces deux endroits, ou bien il peut être
35 mélangé dans un récipient de stockage avant son introduction dans le tube de pompage ou dans les conduits. Quand on l'utilise lors de la fracturation d'une formation contenant un fluide (application qui constitue l'une des applications les plus importantes du procédé de la présente invention), l'additif
40 peut être injecté dans des récipients de stockage, dans des

pompes, dans des conduits superficiels, dans le tube de pompage, ou encore dans le gainage de protection selon l'agencement particulier, le type de traitement et les moyens dont on dispose, cet additif étant de préférence mélangé relativement tôt au cours de l'opération. Le procédé recommandé consiste à mélanger entre environ 60 g et 12000 grammes du dialkyl ou dialkényl-orthophosphate d'aluminium choisi par 1000 litres d'essence, d'huile, d'huile Diesel ou de kérosène, qui sont couramment utilisés pour des raisons de disponibilité et d'économie.

Lorsqu'on met en oeuvre l'invention pour fracturer une formation géologique, on peut utiliser l'installation de pompage habituelle et l'agencement général couramment utilisé, à l'exception du mélange du dialkylorthophosphate d'aluminium choisi.

Grâce à la mise en oeuvre de la présente invention, le frottement dans la masse d'un liquide à base d'huile peut être réduit d'une valeur atteignant jusqu'à 30 à 40% quand on utilise une concentration de 240 à 300 g du dialkylorthophosphate d'aluminium choisi par 1000 litres d'un liquide à base d'huile tel que le kérosène, et on ne constate aucun des signes de dégradation par cisaillement couramment associés aux additifs réducteurs de frottement connus dans un fluide en mouvement.

Les essais comparatifs suivants et les exemples de l'invention permettront de mieux comprendre cette dernière. Pour plus de simplicité, on a souvent utilisé le terme "dialkyle" bien qu'il puisse s'agir également de groupes dialkényle ou bien de mélanges de groupes alkyle et alkényle. L'étendue de la réduction du frottement a été mesurée par les procédés suivants:

Méthode d'essai de la réduction de friction, %

L'installation d'essai comprend un tube en acier inoxydable de 0,64 cm de diamètre interne et d'environ 2,44 m de longueur, deux manomètres étant placés à 1,83m l'un de l'autre de manière qu'aucun d'entre eux ne se trouve à l'extrémité du tube. On utilise une pompe de façon que le débit du fluide dans le tube puisse varier de 0 à 21 litres par minute. On peut obtenir ce débit réglé à l'aide d'une motopompe à vitesse variable ou en disposant, dans le conduit d'admission, une soupape de dérivation pour le fluide. Un débitmètre monté dans la canalisation est nécessaire pour déterminer le débit du fluide en cours de pompage. Le système entier est construit

avec un réservoir à fluide d'une contenance de 3,79 litres, de manière que le fluide soumis à l'essai puisse être continuellement mis en circulation.

On prépare un fluide d'essai en mélangeant l'un des dialkylorthophosphates d'aluminium précités dans un hydrocarbure liquide. Ce fluide d'essai est de préférence comparé à un fluide témoin qui est constitué par le même hydrocarbure liquide soumis au même essai mais ne comportant pas d'additif.

Le fluide servant de témoin à des fins de comparaison est placé dans le réservoir et est pompé avec des débits différents. A ces débits, appelés parfois valeur Q par la suite, on lit la pression (P) à chaque extrémité des tronçons de tube de 1,83 m, pour obtenir une différence de pression ΔP . Le fluide comportant l'additif, traité de la même manière, donne plusieurs valeurs Q et des valeurs ΔP correspondantes.

Pour chaque fluide, on porte la différence de pression, c'est-à-dire ΔP , en fonction du débit Q, sur un papier graphique à échelle logarithmique 1 cycle x 1 cycle. On tire ensuite la droite rectiligne la plus parfaite en la faisant passer par les points ainsi portés pour chaque fluide. En étudiant la droite correspondant au fluide témoin, on choisit une valeur pour le débit Q, par exemple 13,2 litres/minute, et on lit la valeur ΔP correspondante. La différence de pression ΔP pour la solution d'essai est lue sur le graphique pour le débit Q choisi ci-dessus. On calcule ensuite le pourcentage de la réduction de frottement en appliquent l'équation suivante:

$$\text{Réduction de friction pour la constante Q, \%} = \frac{(\Delta P \text{ du fluide témoin} - \Delta P \text{ de l'hydrocarbure liquide comportant l'additif})}{\Delta P \text{ du fluide témoin}} \times 100$$

Essais comparatifs et exemples de l'invention

On va donner ci-après des exemples concernant la préparation des esters d'acide dialkylorthophosphorique et la préparation de sels d'aluminium de ces esters convenant pour une utilisation dans la mise en oeuvre de la présente invention.

Exemple 1

Le présent exemple concerne la préparation de l'ester d'acide méthyldodécylorthophosphorique. L'appareil comprend un ballon à fond rond d'une contenance de 2 litres, muni d'un agitateur mécanique, d'un condenseur à reflux, d'un entonnoir d'introduction goutte à goutte et d'un thermomètre. On introduit un total de 400 ml d'hexane sec dans le ballon de 2 litres, après quoi on ajoute 142 g (1 mole) de P_2O_5 et on agite pour former une bouillie. On mélange ensemble 372 g (2 moles) d'alcool dodécylique et 64 g (2 moles) d'alcool méthylique et on ajoute ce mélange, par l'entonnoir d'introduction goutte à goutte, à la bouillie d'hexane et de P_2O_5 , tout en agitant rapidement. Il faut refroidir pour maintenir le mélange de réaction au-dessous de $40^\circ C$. Lorsque les alcools ont été ajoutés, le mélange réactionnel est chauffé et maintenu à une température telle que l'hexane soit soumis au reflux pendant 1 heure. On élimine ensuite l'hexane par distillation, les dernières traces étant chassées sous une pression de 100 millimètres de mercure.

Exemple 2

Un procédé de préparation d'un sel d'aluminium d'un ester de l'acide méthyldodécylorthophosphorique consiste à mélanger, dans un ballon de 2 litres comportant un agitateur mécanique et un thermomètre, 700 ml d'eau et 200 ml d'éthanol. On ajoute ensuite 19,8 g de NaOH dissous dans 100 ml d'eau au mélange d'eau et d'éthanol. On ajoute 140 g d'ester d'acide méthyldodécylorthophosphorique et on mélange parfaitement. On ajoute une solution de 82 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dissous dans 100 ml d'eau, tout en agitant rapidement. Ensuite, on filtre pour séparer le précipité finement dispersé et on le lave à l'eau. On sèche le précipité filtré et lavé à température douce sous un vide au moins partiel.

On peut apporter des modifications aux modes de préparation donnés dans les deux premiers exemples, si on le désire. L'une de ces modifications est décrite dans l'exemple 3 pour illustrer la préparation de l'ester d'acide dialkylorthophosphorique.

Exemple 3

Un second procédé (en plus de celui de l'exemple 1) pour préparer un ester d'acide éthyltétradécylorthophosphorique consiste à ajouter 90 ml d'alcool éthylique et 332 g d'alcool

5 tétradécylique dans un ballon de 1 litre comportant un agitateur mécanique et un thermomètre. On chauffe les alcools à environ 50°C tout en agitant, pour faire fondre l'alcool tétradécylique. Ensuite, on mélange parfaitement les alcools.

On ajoute très lentement et avec précaution

10 110 g de P_2O_5 sec, directement, au mélange d'alcools contenu dans le ballon. On poursuit l'agitation à une cadence appropriée pour disperser P_2O_5 dans les alcools dans un délai minimum. Il peut être nécessaire de refroidir et la température ne doit pas dépasser 80°C. Lorsque P_2O_5 a été ajouté en totalité, on chauffe

15 à 80°C les matières contenues dans le ballon, si nécessaire, et on les maintient à cette température pendant 1 heure.

Un mode de préparation "in situ" du sel d'aluminium d'un ester d'acide dialkylorthophosphorique (l'exemple 2 concernant un sel préparé au préalable) est illustré dans

20 l'exemple 4 ci-dessous.

Exemple 4

On introduit 10 g d'ester d'acide méthyltétradécylorthophosphorique dans 500 ml de kérosène contenus dans

25 un bécher de 1 litre ou dans un ballon à sommet ouvert comprenant un agitateur mécanique et un thermomètre. On chauffe le ballon et son contenu à environ 43,3°C, température à laquelle l'ester se dissout. A cette température, on ajoute 1,27 g d'alumine hydratée et on l'incorpore parfaitement à la

30 solution dans le kérosène. Tout en agitant doucement le contenu, on chauffe ensuite le ballon à 87,8°C. On laisse la température s'élever jusqu'à 101,7°C. 40 minutes après que la température de 87,8°C a été atteinte, on laisse refroidir le ballon et son contenu.

35 On va donner ci-après des essais comparatifs qui n'illustrent pas la présente invention.

Essai comparatif 1

On conduit des essais pour montrer que les

40 substances intermédiaires utilisées pour préparer les sels

d'aluminium d'esters d'acide dialkylorthophosphorique ne détermine pas de réduction du frottement dans le kérosène. Tout d'abord, des alcools typiques utilisés pour fournir les groupes alkyle sont soumis à des essais concernant la réduction du frottement dans le kérosène, selon la méthode d'essai décrite précédemment. Les résultats sont donnés ci-dessous.

TABLEAU I

Essai de réduction du frottement dans le kérosène en utilisant des alcools typiques comme sources de groupes alkyle

| | Nom de l'alcool | Concentration de l'alcool en g/1000 litres de kérosène | Réduction du frottement % |
|----|-----------------------------|--|---------------------------|
| 15 | Kérosène seulement (témoin) | 0 | 0 |
| | Octylique | 264 | 0 |
| | Dodécylique | 264 | 0 |
| | Tétradécylique | 264 | 0 |
| 20 | Hexadécylique | 264 | 0 |

On peut donc voir qu'il ne se produit pas de réduction du frottement.

Essai comparatif 2

Des esters d'acide dialkylorthophosphorique typiques préparés selon le procédé illustré dans l'exemple 1 ont été testés en ce qui concerne la réduction du frottement, selon la méthode d'essai précédemment décrite. Les résultats de ces essais sont donnés ci-dessous:

TABLEAU II

Essai de réduction du frottement exécuté avec un ester d'acide dialkylorthophosphorique typique, dans le kérosène

| | Nom des groupes alkyle de l'ester d'acide orthophosphorique | Concentration de l'ester en g/1000 litres de kérosène | Réduction du frottement % |
|----|---|---|---------------------------|
| 35 | Kérosène seulement (témoin) | 0 | 0 |
| | Didodécyle | 264 | 0 |
| | Méthyl dodécyle | 264 | 0 |
| 40 | Méthyl décyle | 264 | 0 |

| | Nom des groupes alkyle de l'ester d'acide orthophosphorique | Concentration de l'ester en g/1000 litres de kérosène | Réduction du frottement % |
|---|---|---|------------------------------|
| | Octyldodécyle | 264 | 0 |
| 5 | Ethylhexadécyle | 264 | 0 |

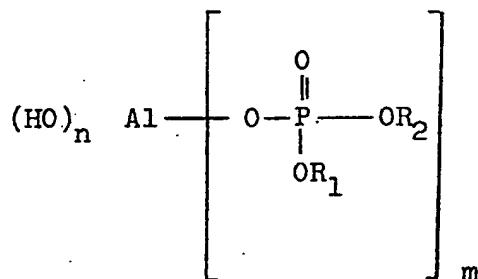
Comme dans le tableau I, il ne se produit pas réduction du frottement.

Les exemples 5 et 6 qui suivent illustrent la mise en oeuvre de la présente invention.

Exemple 5

Cet exemple montre que les sels d'aluminium des esters d'acide dialkylorthophosphorique déterminent une réduction notable du frottement après mélange avec une huile, pendant ou avant son déplacement. Les esters d'acide dialkylorthophosphorique sont préparés par le procédé décrit dans l'exemple 1. Les sels d'aluminium sont préparés par le procédé décrit dans l'exemple 2. Les sels d'aluminium des esters d'acide dialkylorthophosphorique ainsi obtenus sont placés dans le kérosène et testés pour la réduction du frottement selon la méthode d'essai précédemment décrite.

Les composés et la réduction du frottement correspondante dans le kérosène sont donnés dans les tableaux suivants. Les composés ont la structure suivante:



où $m = 2 \text{ à } 1$,

$n = 1 \text{ à } 2$

et $m+n = 3$.

Les groupes alkyle et alkényle R_1 et R_2 des acides utilisés initialement dans la préparation des esters sont ceux qui sont mentionnés dans le tableau III.

On exécute les essais de réduction du frottement en utilisant une concentration de 120 g du sel par 1000 litres de kérosène ou de 264 g du sel par 1000 litres de kérosène.

5

TABLEAU III

Résultats de l'essai de frottement dans le kérosène, en utilisant des sels d'aluminium typiques d'esters d'acide dialkylortho-phosphorique

| | <u>R₁</u> | <u>R₂</u> | <u>Réduction du frottement %</u> |
|----|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| 10 | éthyle | octyle | 24 |
| | propyle | octyle | 12 |
| | butyle | octyle | 30 |
| | octyle | octyle | 21 |
| 15 | méthyle | décyle | 5 |
| | méthyle | dodécyle | 34 |
| | éthyle | dodécyle | 46 |
| | propyle | dodécyle | 24 |
| | isopropyle | dodécyle | 5 |
| 20 | butyle | dodécyle | 5 |
| | butyle | dodécyle | 7 |
| | décyle | dodécyle | 9 |
| | dodécyle | dodécyle | 28 |
| 25 | méthyle | tétradécyle | 39 |
| | éthyle | tétradécyle | 39 |
| | n-propyle | tétradécyle | 12 |
| | octyle | tétradécyle | 6 |
| | dodécyle | tétradécyle | 10 |
| 30 | tétradécyle | tétradécyle | 6 |
| | méthyle | hexadécyle | 5 |
| | éthyle | hexadécyle | 12 |
| | n-propyle | hexadécyle | 8 |
| 35 | isopropyle | hexadécyle | 5 |
| | butyle | hexadécyle | 7 |
| | hexadécyle | hexadécyle | 5 |
| 40 | éthyle | octadécyle | 10 |
| | n-propyle | octadécyle | 16 |

| | <u>R₁</u> | <u>R₂</u> | <u>Réduction du frottement %</u> |
|----|---|----------------------|----------------------------------|
| | butyle | octadécyle | 16 |
| 5 | butyle | 9-octadécényle | 7 |
| | hexyle | 9-octadécényle | 11 |
| | octyle | 9-octadécényle | 8 |
| | kérosène (témoin) | | 0 |
| 10 | Les résultats du tableau III montrent clairement l'amélioration notable en ce qui concerne la réduction du frottement (ou de la perte d'énergie) dans des liquides en mouvement. | | |
| 15 | <u>Exemple 6</u> | | |
| | L'essai qu'on va décrire constitue un autre exemple de l'invention (à l'exception du témoin). La préparation des esters d'acide dialkylorthophosphorique a été modifiée comme dans l'exemple 3, à savoir que P ₂ O ₅ est ajouté lentement | | |
| 20 | aux alcools (alors que, dans l'exemple 1, les alcools sont lentement ajoutés à P ₂ O ₅). | | |
| | Les esters d'acide dialkylorthophosphorique (ainsi préparés comme dans l'exemple 3) sont convertis en leurs sels d'aluminium correspondants par le procédé décrit dans | | |
| 25 | l'exemple 2, et ces sels d'aluminium sont soumis à des essais concernant la réduction du frottement selon la méthode d'essai précédemment décrite. Les résultats sont donnés dans le tableau IV. | | |

TABLEAU IV

Résultats de l'essai de frottement dans le kérosène, en utilisant des sels d'aluminium d'esters d'acide dialkylorthophosphorique préparés selon l'exemple 3

| 5 | Nom du sel d'aluminium | Concentration du sel, g/1000 litres de kérosène | Réduction du frottement % |
|----|---|---|---------------------------|
| | | | |
| 10 | Kérosène seulement (témoin) | 0 | 0 |
| | Méthyldodécylortho-phosphate d'aluminium | 264 | 8 |
| | Ethyldodécylortho-phosphate d'aluminium | 264 | 20 |
| 15 | Méthyltétradécylortho-phosphate d'aluminium | 264 | 30 |
| | Ethyltétradécylortho-phosphate d'aluminium | 264 | 26 |

20 L'examen du tableau IV permet de se convaincre qu'on a obtenu une réduction extrêmement désirable du frottement du kérosène en mouvement.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour réduire la perte de pression et, de ce fait, diminuer l'énergie nécessaire pour déplacer un liquide organique dans une enceinte délimitée par des parois, cet apport d'énergie étant requis par un frottement se produisant à la fois au sein du liquide lui-même et entre le liquide et les parois qui l'enferment, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on mélange avec ce liquide un sel d'aluminium d'un ester orthophosphorique substitué par deux groupes aliphatiques, les groupes aliphatiques étant choisis indépendamment parmi les radicaux alkyle, alkényle et alkynyle contenant 1 à 20 atomes de carbone, la quantité du sel précité qui est utilisée étant comprise entre environ 60 et 12000 g/1000 litres de liquide en cours de traitement.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les groupes aliphatiques sont choisis indépendamment parmi les groupes ayant des chaînes de carbone de longueurs différentes.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'au moins l'un des substituants est un mélange de groupes alkyle et alkényle.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les deux substituants aliphatiques sont des groupes alkyle.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'un des groupes alkyle est choisi parmi les groupes alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone, tandis que l'autre groupe alkyle est choisi parmi les groupes alkyle comportant 8 à 18 atomes de carbone.
6. Procédé de fracturation d'une formation souterraine contenant un fluide dans lequel on utilise un fluide de fracturation organique pour créer et améliorer des fissures ou des fractures au sein de la formation lorsque la perte de pression du fluide de fracturation par suite d'un frottement est supérieure à la perte de pression désirable, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on mélange avec ledit fluide organique un sel d'aluminium d'un ester d'acide orthophosphorique substitué par deux groupes aliphatiques, les groupes aliphatiques étant choisis indépendamment dans la catégorie comprenant les groupes alkyle, alkényle et alkynyle

71 07333

2081693

en C_1 à C_{20} , après quoi on injecte le fluide organique ainsi traité dans le puits et au sein de la formation sous une pression suffisante pour fracturer cette dernière.
